

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-027431
(43)Date of publication of application : 30.01.1992

(51)Int.CI. B01J 23/56
B01D 53/36
B01J 23/66

(21)Application number : 02-132851 (71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 23.05.1990 (72)Inventor : YOSHIMOTO MASAFUMI
NAKATSUJI TADAO
SHIMIZU HIROMASU

(54) CATALYST FOR CONTACT REDUCTION OF NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable contact reduction of nitrogen oxide with using hydrocarbon as a reducing agent in the exhaust gas temp. range from 200 to 500° C by incorporating specified catalytic components (a), (b) and (c) described below into the catalyst.

CONSTITUTION: At least one metal oxide (a) selected from TiO₂ Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂, and rare earth oxide (b) are preliminarily mixed, molded by a proper method (e.g. extrusion molding, punching into tablets, or forming into spheres), and then calcined at 300–800° C. The calcined product is then immersed in an aq. soln. of soluble salt of metal selected from Ru, Rh, Pd, Ag and Pt or metal oxide of these (c), dried and calcined at 300–800° C. Further, if required, the product is calcined in a reductive atmosphere to obtain a selective reduction catalyst for nitrogen oxides. The preferable compsn. ratio of (a), (b), and (c) is, by atomic ratio, (a):(b):(c)=(99–70):(1–20):(0.01–10).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-27431

⑫ Int.Cl.⁵

B 01 J 23/56
 B 01 D 53/36
 B 01 J 23/66

識別記号

3 0 1 A
 1 0 2 B
 1 0 2 C
 A

厅内整理番号
 8017-4G
 8616-4D
 8616-4D
 8017-4G

⑬ 公開 平成4年(1992)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 窒素酸化物接触還元用触媒

⑮ 特 願 平2-132851

⑯ 出 願 平2(1990)5月23日

⑰ 発明者 吉本 雅文 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

⑰ 発明者 仲辻 忠夫 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

⑰ 発明者 清水 宏益 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

⑰ 出願人 堺化学工業株式会社 大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

⑰ 代理人 弁理士 松尾 智弘

明細書

1. 発明の名称

窒素酸化物接触還元用触媒

2. 特許請求の範囲

1. TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および
 SiO_2 からなる群より選ばれた少なくとも
 一種の金属酸化物(a)と、希土類の酸化物(b)と、
 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag および Pt からなる
 群より選ばれた少なくとも一種の金属および
 /またはその金属酸化物(c)とからなる炭化水素
 による窒素酸化物接触還元用触媒。

2. 前記希土類の酸化物(b)が、 Tb_2O_3 、
 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_2O_3 および
 CeO_2 からなる群より選ばれた少なくとも
 一種の酸化物である請求項1記載の炭化水素
 による窒素酸化物接触還元用触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は炭化水素を還元剤として用いる場合の
 窒素酸化物接触還元用触媒に係わり、詳しくは工

場、自動車などから排出される排気ガスの中に含まれる有害な窒素酸化物を還元除去する際に用いて好適な炭化水素による窒素酸化物接触還元用触媒に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

従来、排気ガス中に含まれる窒素酸化物は、①該窒素酸化物を酸化した後、アルカリに吸収させる方法、② NH_3 、 H_2 、 CO 等の還元剤を用いて N_2 に変える方法などによって除去されてきた。

しかしながら、①の方法による場合は、公害防止のためのアルカリの排液処理が必要となり、また②の方法において還元剤として NH_3 等のアルカリ剤を用いる場合においては、これが排ガス中の SO_x と反応して塩類を生成し、その結果還元剤の還元活性が低下してしまうという問題があった。また、 H_2 、 CO 、炭化水素を還元剤として用いる場合、これらが低濃度に存在する NO_x よりも高濃度に存在する O_2 と反応してしまうため、 NO_x を低減するためには多量の還元剤を必要とした。

このため、最近では、還元剤を用いることなく窒素酸化物を触媒により直接分解する方法も提案されているが、窒素酸化物分解活性が低いため、実用に供し得ないという問題があった。

本発明は、以上的事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、炭化水素を還元剤として用いたときに、酸素の共存下においても窒素酸化物が炭化水素と選択的に反応するため、多量の炭化水素を用いることなく排気ガス中の窒素酸化物を効率良く還元することができる炭化水素による窒素酸化物接触還元用触媒を提供するにある。

[課題を解決するための手段]

上記目的を達成するための本発明に係る窒素酸化物の選択的還元触媒（接触還元触媒）は、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および SiO_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物(a)と、希土類の酸化物(b)と、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag および Pt からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属および／またはその金属酸化物(c)と

からなる。

に、前記希土類の酸化物(b)が、 Tb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_2O_3 および CeO_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の酸化物である選択的還元触媒が好ましい。

本発明に係る炭化水素による窒素酸化物選択的還元触媒は、例えば次に示す(1)(2)または(3)の各製法により製造される。

(1) 先ず、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および SiO_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物(a)と、希土類の酸化物(b)とを予め混合し、適宜の成形方法（押出成形、打鍛成形、球状成形等）により成形した後、300～800℃で焼成して得た焼成物を、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag および Pt からなる群より選ばれた金属および／またはその金属酸化物(c)の可溶性塩の水溶液に浸漬し、乾燥後、300～800℃で焼成する。必要に応じて、さらに還元雰囲気下で焼成してもよい。

(2) TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および SiO_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物(a)と、希土類の酸化物(b)とを予め混合し、適宜の成形方法（押出成形、打鍛成形、球状成形等）により成形した後、300～800℃で焼成して得た焼成物を、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag および Pt からなる群より選ばれた金属および／またはその金属酸化物(c)の可溶性塩の水溶液に浸漬し、乾燥後、300～800℃で焼成する。必要に応じて、さらに還元雰囲気下で焼成してもよい。

O_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物(a)と、希土類の酸化物(b)の塩と水などに溶解し、これにアンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリを沈澱剤として加えて沈澱物を生成せしめ、該沈澱物を乾燥した後、300～800℃で焼成して得た焼成物を、粉砕し、適宜の成形方法（押出成形、打鍛成形、球状成形等）により成形する。次いで、必要に応じて300～800℃で焼成した後、この成形物を、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag および Pt からなる群より選ばれた金属および／またはその金属酸化物(c)の可溶性塩の水溶液に浸漬し、乾燥後、300～800℃で焼成する。必要に応じて、さらに還元雰囲気下で焼成してもよい。

(3) TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および SiO_2 からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物(a)の塩と、希土類の酸化物(b)の塩と水などに溶解し、これにアンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリを沈澱剤として加えて沈澱物を生成せしめ、該沈澱物を乾燥した後、300～800℃で焼成して得た焼成物を、粉砕し、適宜の成形方法（押出成形、打鍛成形、球状成形等）により成形する。次いで、必要に応じて300～800℃で焼成した後、この成形物を、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag および Pt からなる群より選ばれた金属および／またはその金属酸化物(c)の可溶性塩の水溶液に浸漬し、乾燥後、300～800℃で焼成する。必要に応じて、さらに還元雰囲気下で焼成してもよい。

00℃で焼成して得た焼成物を、粉砕し、適宜の成形方法（押出成形、打鍛成形、球状成形等）により成形する。次いで、この成形物を、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Ag および Pt からなる群より選ばれた金属および／またはその金属酸化物(c)の可溶性塩の水溶液に浸漬し、乾燥後、300～800℃で焼成する。さらに場合によっては、還元雰囲気下で焼成してもよい。

なお、上記(1)～(3)は、本発明に係る触媒の調製方法を例示したものであり、本発明に係る触媒は、上記調製方法以外の方法によって調製することができるることは勿論であり、触媒成分が実質的に同じものであれば、同等の効果を有するものが得られる。

本発明における金属酸化物(a)および希土類の酸化物(b)の前駆体として、それらの水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩がある。なお、これらの沈澱剤としてはアンモニアあるいは水酸化ナトリウム等のアルカリ剤が好ましい。

さらに、金属または金属酸化物(c)の好ましい前

触体としては、例えば塩化ルテニウム、硝酸ロジウム、塩化バラジウム、硝酸銀、塩化白金酸、塩化金銀などの水溶性塩を挙げることができる。また、これらの成分以外に粘土等の成形助剤成分、ガラス繊維等の補強剤を添加してもよい。なお、これらの成分は総量で触媒成分全量に対して50%以下に抑えすることが好ましい。

本発明における(a)～(c)の好ましい組成比は原子比で(a)：(b)：(c)が9.9～7.0：1～2.0：0.01～1.0である。これらの各触媒成分のそれぞれの接触還元における反応速度への寄与の程度は定かではないが、これらの原子比において、最も高い還元性を示す。

本発明における炭化水素としては、アルカン、アルケン、アルキン等の脂肪族系炭化水素、芳香族系炭化水素などが挙げられる。

なお、選択的還元反応を示す温度は、アルキン<アルケン<芳香族系炭化水素<アルカンの順に高くなる。また、同系の炭化水素においては、炭素数が大きくなるにしたがって、その温度は低く

500℃である。

以上のように、本発明に係る触媒は、触媒成分(a)、(b)および(c)を含有することによって、200～500℃の排ガス温度領域において炭化水素を選元剤として窒素酸化物を接触還元することを可能ならしめたのである。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

(1) 触媒の調製

(実施例1)

ビーカーに、CeO₂換算で1gとなる量の硝酸セリウムを秤量して入れ、これに水1mlおよび、TiO₂ 100gを加えて、充分に搅拌混合して水溶液とした。次いで、この水溶液に、アンモニアを沈澱剤として加えて沈澱物を生成させ、該沈澱物をろ別、水洗、乾燥した後、500℃にて3

なる。

好適な炭化水素としては、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブテン等の低級アルキン、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン等の低級アルケン、ブタジエン、イソブレン等の低級ジエンが例示される。

上記炭化水素の好適な添加量は、炭化水素の種類によって異なるが、窒素酸化物の濃度に対してモル比で0.1～2倍程度である。0.1倍未満であると、充分な活性を得ることができず、また2倍を越えると、未反応の炭化水素の排出量が多くなるため、これを処理するための後処理が必要となる。

本発明に係る炭化水素による窒素酸化物の選択的還元用触媒が窒素酸化物に対して還元活性を示す最適な温度は、使用する還元剤、触媒種により異なるが、通常100～800℃であり、この温度領域においては、空間速度(SV) 500～50000程度で排气ガスを通流させることが好ましい。なお、より好適な使用温度領域は200～

時間焼成して焼成物を得た。

このようにして得た焼成物50gを、担持後のPdの重量分率が1重量%となる量のH₂PtCl₆水溶液1mlに入れて、充分に搅拌混合した後、理論量の1.2倍のヒドラジンを還元剤として加えてH₂PtCl₆を還元し、触媒(A-1)を得た。

(実施例2)

実施例1において、H₂PtCl₆水溶液に代えて、担持後のPdの重量分率が1重量%となる量のPdCl₄水溶液1mlを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、触媒(A-2)を得た。

(実施例3)

A₂O₃ 100gを、硝酸テルビウムをTb₂O₃換算で100g/を含有する水溶液に搅拌し、余剰の水溶液を取り除き、乾燥した。

以上の操作を3回繰り返し行った後、500℃にて3時間焼成して焼成物を得た。

なお、焼成物中のTb₂O₃の重量分率は10.4重量%であった。

特開平4-27431(4)

この焼成物を、 H_2PtCl_6 をPt換算で30g/ℓ含有する H_2PtCl_6 水溶液に浸漬し、常温で還元乾燥し、さらに100℃にて18時間乾燥した後、500℃にて3時間焼成して、触媒(A-3)を得た。

(実施例4)

実施例3において、 Al_2O_3 100gを、硝酸テルビウムを Tb_2O_3 換算で50g/ℓ含有する水溶液に浸漬したこと以外は、実施例3と同様にして、触媒(A-4)を得た。なお、焼成物中の Tb_2O_3 の重量分率は5.1重量%であった。

(実施例5)

実施例3において、 Al_2O_3 100gに代えて SiO_2 100gを用いたこと以外は、実施例3と同様にして、触媒(A-5)を得た。

(実施例6)

実施例3において、硝酸テルビウムを Tb_2O_3 換算で100g/ℓ含有する水溶液に代えて、硝酸サマリウムを Sm_2O_3 換算で100g/ℓ

含有する水溶液を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、触媒(A-6)を得た。

(実施例7)

硝酸ネオジウムを Nd_2O_3 換算で100g/ℓおよび塩化白金酸をPt換算で10g/ℓ含有する水溶液に、 ZrO_2 を浸漬し、余剰の水溶液を取り除き乾燥した。

以上の操作を3回繰り返し行った後、500℃にて3時間焼成して、触媒(A-7)を得た。

(実施例8)

硝酸テルビウムを Tb_2O_3 換算で100g/ℓおよび塩化白金酸をPt換算で10g/ℓ含有する水溶液に、 TlO_3 を浸漬し、余剰の水溶液を取り除き乾燥した。

以上の操作を3回繰り返し行った後、500℃にて3時間焼成して、触媒(A-8)を得た。

(実施例9)

実施例8において、塩化白金酸に代えて水溶液中の濃度がPd換算で10g/ℓとなる量の塩化パラジウムを用いたこと以外は、実施例8と同様

にして、触媒(A-9)を得た。

(実施例10)

実施例8において、塩化白金酸に代えて水溶液中の濃度がRh換算で10g/ℓとなる量の塩化ロジウムを用いたこと以外は、実施例8と同様にして、触媒(A-10)を得た。

(実施例11)

実施例8において、塩化白金酸に代えて水溶液中の濃度がRu換算で10g/ℓとなる量の塩化ルテニウムを用いたこと以外は、実施例8と同様にして、触媒(A-11)を得た。

(実施例12)

実施例8において、塩化白金酸に代えて、水溶液中の濃度がAg換算で10g/ℓとなる量の硝酸銀を用いたこと以外は、実施例8と同様にして、触媒(A-12)を得た。

(実施例13)

実施例8において、硝酸テルビウムに代えて、水溶液中の濃度がPr₂O₃換算で100g/ℓとなる量の硝酸プラセオジムを用いたこと以外は、

実施例8と同様にして、触媒(A-13)を得た。

(比較例1)

炭酸カルシウムを650℃にて1時間焼成してカルシア100gを調製し、以後、実施例1と同様にして、触媒(B-1)を得た。

(比較例2)

水酸化マグネシウムを650℃にて1時間焼成してマグネシア100gを調製し、以後、実施例1と同様にして触媒(B-2)を得た。

(比較例3)

ビーカーに、 $Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を3.13g及び水を100mL入れてマグネットックスターで攪拌して溶解しながら、臭化テトラブロピルアンモニウム7.98gとシリカゾル水溶液(SiO_2 : 31重量%、 Na_2O : 0.4重量%、 Al_2O_3 : 0.03重量%を含有する水溶液)60gとを加えた。

次いで、この溶液に、水酸化ナトリウム3.12gを40mLの水に溶解した溶液を攪拌しながら徐々に加えた。この混合液をオートクレーブに仕

込み、160℃で72時間、脱水を加えて結晶化させた。

この生成物を固液分離した後、固体物を水洗し、乾燥して、基剤となるナトリウム型のZSM-5ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.0$)を得た。

このゼオライトを、0.05モル/Lの酢酸銅の水溶液に入れて、1昼夜攪拌した後、遠心分離した。

上記操作を合計3回繰り返し行った後、純水で5回水洗し、次いで110℃で終夜乾燥して触媒(B-3)を得た。

(II) 評価試験

実施例1～13および比較例1～3で得た触媒(A-1)～(A-13)および(B-1)～(B-3)について、下記の試験条件により窒素酸化物含有ガスの窒素酸化物接触還元を行い、窒素酸化物のN₂への転換率を、ガスクロマトグラフ法によりN₂を定量して算出した。

(試験条件)

(1) ガス組成

N₂ 1容量%

O₂ 10容量%

還元剤 1容量%

H₂ 残部

(2) 空間速度 1000 1/Hr

(3) 反応温度 200℃、300℃、400℃

または500℃

結果を表に示す。

(以下、余白)

触媒	還元剤	N ₂ 転換率(%)			
		200℃	300℃	400℃	500℃
A-1	エチレン	74.2	90.3	88.7	72.9
A-1	プロパン	25.1	35.8	26.5	19.8
A-2	ブタン	32.9	33.1	23.6	16.1
A-2	アセチレン	28.2	47.5	45.8	26.4
A-3	1-ブテン	62.3	71.9	59.4	44.7
A-3	エタン	23.6	31.1	24.3	17.7
A-4	アロビン	45.8	56.9	46.1	28.3
A-4	シクロブタン	25.4	31.9	25.8	20.9
A-5	cis-2-ブテン	53.2	62.7	42.2	28.6
A-5	プロパン	22.3	31.6	23.2	16.4
A-6	trans-2-ブテン	57.1	66.9	45.8	31.7
A-6	エタン	22.8	30.4	23.9	16.8
A-7	シクロプロパン	24.4	30.7	24.5	17.6
A-7	イソブチレン	62.1	66.8	55.5	32.3
A-8	トルエン	50.3	48.1	29.7	15.0
A-8	アロビン	16.2	86.0	75.4	50.1
A-9	エチレン	59.0	73.2	71.9	57.3
A-9	ブタン	39.6	43.4	30.6	26.4
A-10	1,3-ブタジエン	60.3	71.3	51.2	39.8
A-10	エタン	32.7	40.6	31.9	24.0
A-11	プロパン	21.6	30.3	22.1	16.0
A-11	1-ブテン	46.4	57.2	43.7	21.8
A-12	アロビン	69.9	80.8	68.3	46.4
A-12	シクロブタン	24.3	29.7	19.9	14.0
A-13	アセチレン	23.1	42.8	41.5	21.6
A-13	trans-2-ブテン	60.3	70.4	49.1	35.0
B-1	cis-2-ブテン	0.4	3.8	3.4	1.9
B-2	エチレン	0.2	2.0	2.1	0.9
B-3	プロパン	5.2	7.2	8.9	6.9

表より、本発明に係る炭化水素による窒素酸化物接触還元用触媒(A-1)～(A-13)は、いずれもN₂への転化率が高いのに対して、従来の触媒(B-1)～(B-3)は、いずれの反応温度においても統じてN₂への転化率が低いことが分かる。

〔発明の効果〕

以上、詳細に説明したように、本発明に係る炭化水素による窒素酸化物接触還元用触媒は、排気ガス中の窒素酸化物を効率良く接触還元することができるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

特許出願人 塚化学工業株式会社

代理人 弁理士 松 尾 智 弘